BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DER PERMANGANATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER KGL.

FRIEDRICHS-ALEXANDERS UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

GOTTFRIED GRÜN,

PRAG.

PRAG 1892.

DRUCK VON GOTTLIEB SCHMELKES. — SELBSTVERLAG.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0010

Die erste Erwähnung der Darstellung von Permanganaten aus Glasmacherseife (Braunstein) und fixem Salpeter (Aetzkali) geschieht bereits im Jahre 1659[1]). Eine alchemistische Schrift aus dem Jahre 1705[2]) beobachtet bereits den Farbenwechsel, den die Manganate an der Luft erfahren, für welche Erscheinung Scheele den für Permanganatlösungen noch heute üblichen Namen des „mineralischen Chamäleons" einführte. Streng wissenschaftliche Untersuchungen wurden indessen erst von Chevillot und Edwards[3]) im Jahre 1817 publicirt. Sie erkannten, dass die rothe Manganverbindung durch Absorption von Sauerstoff aus der grünen entstehe, und betrachteten beide Salze als Derivate einer Mangansäure indem sie das grüne als basischer erklärten.

Drei Jahre später unterschied Forchhammer[4]) bereits die beiden Verbindungen als Abkömmlinge zweier verschiedenen Säuren, deren Constitution wir den Arbeiten Mitscherlichs[5]) zu verdanken haben.

Seither ist das Gebiet der Permanganate und der innig damit zusammenhängenden Manganate und Manganite wenig betreten worden. Erst in allerjüngster Zeit haben sich Rousseau und Bruneau, A. Gorgen, W. Spring u. Lucion, T. Klobb und andere dem Studium dieser Verbindungen wieder zugewandt, auf deren Arbeiten im Speciellen verwiesen werden soll.

---

[1]) Glauber: Teutschlands Wohlfahrth 1659.
[2]) Schlüssel zu dem geheimen Kabinet der Schatzkammer der Natur 1705.
[3]) Ann. Chim. Ghys. *4.* 287.
[4]) Ann. Phil. *16.* 130. *17.* 150.
[5]) Pogg. Ann. *101.* 287.

Einleitung.

Von den Salzen der Uibermangansäure waren bisher aus der Gruppe der Alkalimetalle das Rubidium- und Cäsiumpermanganat völlig unbekannt, das Lithiumpermanganat zwar dargestellt, aber wenig untersucht worden.

Die Darstellung dieser Salze war nicht allein um ihrer Kenntniss willen interessant, sondern auch weiters dadurch, dass das Studium der Eigenschaften derselben einen Beitrag zu dem Ausbaue des natürlichen Systems ermöglichte.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser neuen Alkalipermanganate war das übermangansaure Baryum, das durch Umsetzung mit Lithium-, Rubidium- und Cäsiumsulfat voraussichtlich die gewünschten Verbindungen gab, das naheliegendste.

Indessen erfuhr die Darstellung des Baryumpermanganates einige Schwierigkeit, indem manche der in der Literatur angeführten Methoden resultatlos blieben. Baryumpermanganat nach den Angaben von Wöhler und Böttger durch Zersetzung des Baryummanganates mittels Kohlensäure zu erhalten, erforderte zunächst die Darstellung des Baryummanganates. Baryummanganat wurde je nach der Herstellungsmethode in zwei physikalisch verschiedenen Formen erhalten. Beim Glühen von Mangandioxyd mit Baryumoxyd, respective Baryumcarbonat oder salpetersaurem Baryum resultirte Baryummanganat als grünes amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich. Bei Behandlung von mangansaurem Kali mit Chlorbaryum wird Baryummanganat dagegen als schwarzes, gleichfalls wasserunlösliches Pulver erhalten.

Diese beiden, in der Literatur bisher nicht unterschiedenen Formen von Baryummanganat, deren nähere Karakterisirung unterlassen werden musste, ergaben bei Behandlung mit Kohlendioxyd, neben einem Gemenge von kohlensaurem Baryt, Manganperoxyd und unzersetztem Baryummanganat nach der Formel:

$$3\ BaMnO_4 + 2\ CO_2 = Ba(MnO_4)_2 + MnO_2 + 2\ BaCO_3$$

eine so verdünnte Lösung des Baryumpermanganates, dass ein Auskrystallisiren aus derselben um so weniger möglich war, als sich die Lösung beim Einengen, selbst bei mässiger Wasserbadtemperatur stark zersetzte. Auffallend war, dass eine Zersetzung derselben schon bei längerem Einleiten von Kohlendioxyd eintrat, durch welchen Umstand wol die Erscheinung erklärt werden mag, dass die Zersetzung

des Baryummanganates mittels Kohlensäure immer nur verdünnte Lösungen des Permanganates ergab. Wahrscheinlich trat eine weitergehende Zersetzung des Permanganates in das Manganit $BaMn_5O_{11}$ ($5\ MnO_2\ .\ BaO$) ein, wofür die beim Kaliumpermanganat analoge, allerdings wesentlich schwieriger verlaufende Reaction spricht.

Im Uibrigen fand ich, dass es auch andern Chemikern wie Rousseau und Bruneau[1]) nicht gelingen mochte nach dieser in den Lehrbüchern verbreiteten Methode Baryumpermanganat zu erhalten.

Da die Wechselzersetzung von Kaliumpermanganat und Chlorbaryum behufs Darstellung des Baryumpermanganates nicht gelang, blieben schliesslich nur die von Mitscherlich angeführte Herstellung aus dem Silberpermanganate und die Behandlung einer Permangansäurelösung mit Barythydrat übrig.

Baryumpermanganat.

Silberpermanganat wurde aus Kaliumpermanganat und Silbernitrat in schönen Krystallen, und aus diesem das Baryumpermanganat mittels Chlorbaryum erhalten.

Das auf diese Weise dargestellte Baryumpermanganat bildet grosse, deutlich ausgebildete schwarzbraune Prismen, die in Wasser mit der den Permanganaten karakteristischen purpurrothen Farbe leicht löslich sind und von Mitscherlich untersucht wurden.

Das Präparat wurde durch Gewichtsanalysen des Baryum- und Mangangehaltes auf die Reinheit geprüft, wobei folgende drei Methoden zur Anwendung gelangten, deren ausführliche Durcharbeitung schon darum geboten war, um für die im Laufe der Arbeit nothwendigen Analysen die zweckmässigste zu erkennen. Uiberdies wurde die Permangansäure titrimetrisch bestimmt.

Gewichtsanalysen.

Die Verbindung erfuhr bei einer Trocknung auf 130° C weder Zersetzung noch Gewichtsverlust

Methode a): Die kalte Baryumpermanganatlösung wurde mit einer kochenden Lösung von Kaliumsulfat versetzt, das Baryum als Baryumsulfat gewogen. Hierbei ist zu bemerken, dass das Baryumsulfat nur äusserst schwierig weiss zu waschen ist und dass dies überhaupt erst durch Nachwaschen mit schwefligsaurem Natron erzielt wurde. Im Allgemeinen gab diese Methode, vornehmlich wenn die Erzielung eines rein weissen Niederschlages und Filters unterlassen wurde, etwas zu hohe Resultate.

Methode b): Die Baryumpermanganatlösung wurde mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung behandelt. Das Mangan wurde als Mangandioxyd auf einem gewo-

[1]) G. Rousseau u. B. Bruneau Compt. rend. *98*. 229.

genen Filter gewogen. Diese Methode, welche bei den Alkalipermanganaten sehr brauchbare Resultate ergibt, zeigte den Mangangehalt, wahrscheinlich in Folge des mitgerissenen Barytes wesentlich zu hoch an.

Methode c): Baryumpermanganat wurde in concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sie farblos erschien. Hierauf wurde die überschüssige Salzsäure verdampft, mit Wasser aufgenommen, das Chlorbaryum mit Schwefelsäure gefällt. Im Filtrate wurde nach dem Einengen zur Syrupconsistenz das Manganisulfat mit Natriumcarbonat gefällt und das Mangan als Mn_3O_4 gewogen. Diese Methode gab die genauesten Resultate.

Im Folgenden sind einige nach a) b) und c) vorgenommenen Analysen angeführt.

Methode a):

1) 0,802 gr Baryumpermanganat gab 0,507 gr Baryumsulfat, gleichkommend 0,332 gr Baryumoxyd oder 41,39%.
2) 0,455 gr Baryumpermanganat gab 0,287 gr Baryumsulfat, gleichkommend 0,188 gr Baryumoxyd oder 41,31%.

Methode b):

3) 0,741 gr Baryumpermanganat gab 0,349 gr Mangandioxyd, gleichkommend 47,09%.
4) 0,620 gr Baryumpermanganat gab 0,294 gr Mangandioxyd, gleichkommend 47,41%.

Methode c):

5) 0,342 gr Baryumpermanganat ergab:
   0,212 gr Baryumsulfat gleichkommend 0,139 gr Baryumoxyd oder 40,64%.
   An Manganomanganioxyd wurde erhalten 0,138 gr gleichkommend 40,35%.
6) 0,687 gr Baryumpermanganat ergab:
   0,427 gr Baryumsulfat gleichkommend 0,28 gr Baryumoxyd oder 40,75%.
   An Manganomanganioxyd wurde erhalten 0,279 gr, gleichkommend 40,61%.
7) 0,572 gr Baryumpermanganat ergab:
   0,357 gr Baryumsulfat gleichkommend 0,234 gr Baryumoxyd oder 40,90%.
   An Manganomanganioxyd wurde erhalten 0,232 gr gleichkommend 40,58%.

Zusammenstellung.

	Theoretisch	1	2	3	4	5	6	7
BaO	40,81%	41,39%,	41,31%,	—	—	40,64%,	40,75%,	40,90%
MnO_2	46,36%	—	—	47,09%,	47,41%,	—	—	—
Mn_3O_4	40,66%	—	—	—	—	40,35%,	40,61%,	40,58%

Da sich die mit c) bezeichnete Methode als genaueste und zuverlässigste erwies, sind alle im folgenden angeführten Gewichtsanalysen nach diesem Vorgange vorgenommen worden.

Titrimetrische Bestimmungen der Permangansäure.

Für die titrimetrischen Analysen wurde zunächst eine Kaliumpermanganatlösung von circa 3 gr im Liter hergestellt und deren Gehalt

a) mittels Blumendrathes,
b) mittels Oxalsäure bestimmt.

Bei den hier und in der Folge ausgeführten Titrationen mittels Blumendrathes sei im Vorhinein erwähnt, dass 0,1% seines angegebenen Gewichtes als Kohlenstoff bei den Berechnungen in Abzug gebracht wurde.

1) 0,1 gr Blumendrath gebrauchte 19,05 ccm dieser Lösung, wobei die Titrirung bei etwa 60° C vorgenommen wurde.
2) 0,1 gr Blumendrath gebrauchte 19,02 ccm dieser Lösung, wobei die Titrirung in der Kälte vorgenommen wurde.
3) 1,5 gr Oxalsäure wurden in 1 Liter Wasser gelöst. 100 ccm dieser Lösung gebrauchten bei 60° 25,23 ccm der bereiteten Chamäleonlösung.
4) 0,16 gr Oxalsäure gebrauchte bei 60° 26,9 ccm Chamäleonlösung.

Demnach entspricht 1 ccm der bereiteten Chamäleonlösung:

1) gleich 0,005244 gr Eisen
2) „ 0,005252 gr „
3) „ 0,005280 gr „
4) „ 0,005283 gr „

Die Differenz zwischen der Eisen- und der Oxalsäuremethode beträgt somit bei einem durchschnittlichen Gebrauche von 20 ccm Chamäleonlösung pro Analyse $^3/_5$ Milligramm Eisen.

Im Folgenden wurden die Titrirungen mittels Blumendrathes in der Kälte nach Methode 2) vorgezogen und mittels Oxalsäure nur behufs Controlle gearbeitet.

1) 0,2034 gr Baryumpermanganat wurde in heissem Wasser gelöst und mit der schwefelsauren Lösung von 0,331 gr Blumendrath reduzirt. Behufs völliger Oxydation des Eisenoxydulsulfats wurden noch 5,25 ccm der gestellten Chamäleonlösung gebraucht.

Diese Ziffern entsprechen einem Gehalte von 99,75% Baryumpermanganat. Hierbei ist zu bemerken, dass der durch Umsetzung gebildete schwefelsaure Baryt ziemlich stark rosa gefärbt niederfiel und auffallender Weise selbst mit grossem Uiberschusse des Reduktionsmittels nicht zu entfärben war, welcher Umstand die Titration mit Chamäleonlösung sehr erschwerte. Es wurde daher zur Bestimmung der Permangansäure in der Baryumverbindung die Oxalsäuremethode mittels Salpetersäure an Stelle der Schwefelsäure vorgezogen, welcher Vorgang sehr gute Resultate gab und ein leichtes Arbeiten ermöglichte.

2) 0,1120 gr Baryumpermanganat wurde im heissem Wasser gelöst und mit der salpetersauren Lösung von 0,2372 gr Oxalsäure reduzirt. Behufs völliger Verbrennung der Oxalsäure wurden noch 8,25 ccm der gestellten Chamäleonlösung gebraucht.

Diese Ziffern entsprechen einem Gehalte von 99,91% Baryumpermanganat.

Zusammenstellung.

	Theoretisch	1	2
$Ba(MnO_4)_2$	100,00%	99,75%	99,91%

Was das zweite Verfahren der Darstellung des Baryumpermanganates durch Behandlung einer Permangansäurelösung mittels Barythydrates anbelangt, so wurde hierbei zum Theil nach den Angaben von G. Rousseau und Bruneau[1]) gearbeitet, welche empfehlen eine kalt gesättigte Lösung des übermangansauren Kaliums mit Kieselfluorwasserstoffsäure von 20° B zu versetzen und hierbei auf 1 Molekül des Salzes etwa 2 Moleküle Säure zu nehmen. Indessen fand ich, dass dieser Uiberschuss an Kieselfluorwasserstoffsäure nicht allein die Ausbeute, sondern auch die Reinheit des Baryumpermanganates ungünstig beeinflusst, und empfehle auf 1 Molekül des Kaliumpermanganates nur 1 Molekül der Kieselfluorwasserstoffsäure zu nehmen, welche in Form einer Lösung vom specifischen Gewichte 1,04, die aus käuflicher Kieselfluorwasserstoffsäure bereitet wurde, zur Anwendung gelangte. Hierbei entspricht das specifische Gewicht von 1,04 einem Gehalte von 5% an Kieselfluorwasserstoffsäure.

Das Umsetzungsprodukt aus dem Kaliumpermanganate und der Kieselfluorwasserstoffsäure wurde 24 Stunden stehen gelassen, und hierauf die Permangansäurelösung, die noch immer überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure enthält von dem ausgeschiedenen Kieselfluorkalium über Glaswolle filtrirt und das Filtrat kalt mit Barytmilch behandelt, wodurch neben Bildung des Baryumpermanganates die überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure als Kieselfluorbaryum gefällt wird, von welchem die Lösung des Permanganates nach mehrstündigem Stehen vorsichtig abgezogen und eingeengt wird, bis sie beim Erkalten zu krystallisiren beginnt.

Nach diesem Verfahren wurde das Baryumpermanganat in grossen, deutlich entwickelten Pyramiden von braunschwarzer Farbe mit mässigem Metallglanz erhalten, die sich aber nicht als völlig rein erwiesen.

Analysen des nach dem 2. Verfahren dargestellten Baryumpermanganates.

1,194 gr der Krystalle wogen nach 12stündiger Trocknung bei 110° 1,188 gr. Der eingetretene Gewichtsverlust von 0,51% ist somit einer geringen Menge anhaftender Feuchtigkeit zuzuschreiben, während das nach diesem Verfahren hergestellte Salz gleichfalls wasserfrei krystallisirt.

---

[1]) Compt. rend. *98*. 229.

Gewichtsanalysen.

1) 0,444 gr Baryumpermanganat ergab:
0,279 gr Baryumsulfat gleichkommend 0,183 gr Baryumoxyd oder 41,21%.
An Manganomanganioxyd wurde erhalten 0,177 gr, gleich 39,86%.

2) 0,51 gr Baryumpermanganat ergab 0,319 gr Baryumsulfat = 0,209 gr Baryumoxyd oder 40,98%.
An Manganomanganioxyd wurde erhalten 0,204, gleich 40,00%.

Titrimetrische Analysen.

3) 0,2002 gr Baryumpermanganat wurde mit einer schwefelsauren Lösung von 0,3552 gr Blumendrath reduzirt und der Uiberschuss an letzteren mit 12 ccm der gestellten Chamäleonlösung oxydirt.
Diese Zahlen entsprechen einem Gehalte von 97,60% an Baryumpermanganat.

4) 0,1212 gr Baryumpermanganat wurde mit 150 ccm einer salpetersauren Oxalsäurelösung, 1,5 gr Oxalsäure im Liter haltend versetzt und der Uiberschuss der letzteren mit 4,42 ccm Chamäleonlösung oxydirt.
Diese Zahlen entsprechen einem Gehalte von 97,52% an Baryumpermanganat.

5) 0,1416 gr Baryumpermanganat wurde mit der salpetersauren Lösung von 0,261 gr Oxalsäure versetzt und der Uiberschuss an letzterer mit 4,75 ccm Chamäleonlösung oxydirt. Diese Zahlen entsprechen einem Gehalte von 97,81% an Baryumpermanganat.

Zusammenstellung.

	Theoretisch	1	2	3	4	5
BaO	40,81%	41,21%,	40,98%,	—	—	—
Mn_3O_4	40,66%	39,86%,	40,00%,	—	—	—
$Ba(MnO_4)_2$	100,00%	—	—	97,60%,	97,52%,	97,81%,
Feuchtigkeit	—	—	—	0,51%,	0,51%,	0,51%.

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, dass im Hinblick auf den geringern Gehalt an Permangansäure der Baryumgehalt zu hoch, der Mangangehalt zu niedrig befunden wurde und scheint bei diesem Verfahren der Darstellung die letzten Mengen des Barythydrates nur schwer entfernbar. Uibrigens wurde spectroskopisch auch Kaliumpermanganat nachgewiesen.

Erst durch mehrmaliges umständliches und mit grossen Verlusten verbundenes Umkrystallisiren konnte ein nahezu reines Präparat, wie solches der krystallographischen Messung unterworfen wurde, erzielt werden.

Doch übte diese Verunreinigung des Ausgangsmateriales auf die Herstellung des Rubidium- und Cäsiumpermanganates keinerlei Einwirkung, da diese durch Umkrystallisiren vollkommen rein und durchaus identisch mit jenen Präparaten erhalten wurden, die mittels

des aus dem Silberpermanganate resultirenden Baryumpermanganat dargestellt wurden.

Nur für das Lithiumpermanganat, das zu Folge seiner leichten Löslichkeit beim Umkrystallisiren grossen Verlusten ausgesetzt ist, empfiehlt sich die Verwendung des reinen, aus dem Silberpermanganate dargestellten Baryumpermanganates.

Besonders erwähnenswert ist, dass das aus Permangansäurelösung und Barytmilch dargestellte Baryumpermanganat sich in der Krystallform wesentlich von dem aus Silberpermanganat erhaltenen unterscheidet.

Prof. Dr F. Becke hatte die Güte ein für diese Zwecke besonders gereinigtes Präparat krystallographisch zu untersuchen und machte mir folgende Mittheilung:

Krystallsystem: rhombisch

Axenverhältniss: $a : b : c : = 0{,}8095 : 1 : 1{,}0093$

Beobachtete Formen: (112), (010), (110).

Winkeltabelle:

	gemessen	berechnet
112 . 010	66°49′ *	—
112 . $1\bar{1}2$	46°,19′	46°,22′
112 . $\bar{1}12$	58°12′ *	—
112 . $1\bar{1}\bar{2}$	121°48′	121°48′
112 . $\bar{1}\bar{1}2$	77°24′	77°28′
112 . $11\bar{2}$	102°36′	102°32′

Ausbildung: Die Krystalle zeigen vorherrschend die Flächen einer rhombischen Pyramide; die Seitenecken derselben sind durch kleine Flächen eines Pinakoides, die schärfsten Seitenkanten durch äusserst schmale Prismenflächen abgestumpft. Die Pyramidenflächen sind wenig eben und geben häufig durch Vicinalreflexe gestörte Signalbilder. Die Krystalle zeigen auch öfter gröbere Störungen des Aufbaues, so dass die Gegenflächen bis zu einem Grade vom Parallelismus abweichen. Die Fehlergrenzen der Messungen sind daher sehr weite, und die obigen Elemente als nicht sehr genau anzusehen.

Die Krystalle sind ziemlich vollkommen spaltbar nach (010).

Das übermangansaure Baryum zeigt Beziehungen zu dem von Rammelsberg [1]) gemessenen überchlorsaurem Blei, welche für die Aufstellung und Symbolisirung der vorliegenden Krystalle massgebend waren. Eine der Pyramide des Baryumpermanganates entsprechende Form wurde von Rammelsberg am überchlorsauren Blei beobachtet und als $\frac{0}{2} = (112)$ gedeutet.

---

[1]) Rammelsberg Kryst. phys. Chemie I 316.

	a : b : c	112.11$\bar{2}$	112.$\bar{1}$12	112.$\bar{1}\bar{1}$2	112.001
$Ba(MnO_4)_2$	0,8095 : 1 : 1,0093	46°,19′	58°12′	77°28′	38°44′
$Pb(ClO_4)_2$	0,7668 : 1 : 1,0904	47°54′	63°58′	83°42′	41°51′

Die Beziehung ist allerdings eine solche, dass man Bedenken tragen kann, ob dieselbe noch als Isomorphie zu bezeichnen sei. Leider fehlen Angaben über die Spaltbarkeit des Bleisalzes.

Auch mit den Alkalisalzen der Uibermangansäure zeigt das Baryumsalz eine Winkelähnlichkeit, wie folgende Zusammenstellung beweist:

	110 . 1$\bar{1}$0
$Ba(MnO_4)_2$	77°59′
$K(MnO_4)$	77°8·4′
$Rb(MnO_4)$	79°10′
$Cs(MnO_4)$	82°0′

Jedoch stimmt die Orientirung der Spaltbarkeit nicht überein, und durch eine Umstellung des Baryumsalzes geht die Winkelähnlichkeit verloren.

Lithiumpermanganat.

Lithiumpermanganat wurde von Mitscherlich [1]) durch Wechselzersetzung zwischen übermangansaurem Silber und Chlorlithion in Form gut ausgebildeter Krystalle dargestellt, die entgegen dem Natriumpermanganate luftbeständig sind.

Behufs Herstellung dieser Verbindung aus dem Baryumpermanganate und Lithiumsulfat wurde folgend vorgegangen. Eine kochend heisse Lösung des schwefelsauren Lithions wurde mit einer in der Kälte bereiteten Lösung der berechneten Menge Baryumpermanganat versetzt und einige Zeit auf 60° erwärmt.

Nach 12 Stunden wurde die Lösung des Permanganates von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat abgegossen und über Glaswolle filtrirt, das Filtrat bei mässiger Wasserbandtemperatur eingeengt, vom ausgeschiedenen Mangandioxyd neuerlich filtrirt und hierauf der Krystallisation überlassen.

Die Krystallisation ging äusserst langsam vor sich. Nach einiger Zeit wurde die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, letztere in heissem Wasser gelöst, neuerlich eingeengt nnd filtrirt. Nach vollständigem Verdunsten des Wassers im Vacuum wurde das Lithiumpermanganat in Form schöner nadelförmiger Krystallaggregate erhalten, die die Wände des Krystallisationsgefässes bedeckten. Frisch bereitet hatten dieselben einen lebhaften stahlblauen Metallglanz, der nach einiger Zeit immer matter wurde.

---

[1]) Pogg. Ann. *101.* 287.

Analysen des Lithiumpermanganates.

Da beim Trocknen der Verbindung in der Wärme ein Gewichtsverlust eintrat, wurde zunächst an die Wasserbestimmung des Salzes geschritten.

1) 0.428 gr erfuhren bei einer Trocknung auf 120° C. einen Gewichtsverlust von 0,127 gr = 29,67%.

2) 0,588 gr erfuhren bei einer Trocknung auf 120° C. einen Gewichtsverlust von 0,176 gr = 29,90%.

1) 0,428 gr Lithiumpermanganat wurde in conzentrirter Salzsäure bei Wasserbandtemperatur gelöst, und sobald die Lösung farblos geworden mit Wasser aufgenommen. Ein Theil der Salzsäure wurde durch Einengen verjagt, hierauf neuerlich mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und filtrirt. Das gefällte Mangansulfid wurde in Salzsäure gelöst, mit Soda versetzt und das Mangancarbonat durch Glühen in das Oxyd Mn_3O_4 überführt und dieses gewogen.

Das Filtrat vom Mangansulfid wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, mit Wasser aufgenommen, mit Natronlauge und Natriumphosphat versetzt, neuerlich zur Trockene eingedampft hierauf mit Wasser und etwas Ammoniak aufgenommen. Nach 12stündigem Stehen wurde das Lithiumphosphat abfiltrirt und mit ammoniakalischem Wasser gewaschen. Im Filtrate waren stets noch Spuren von Lithiumphosphat enthalten, die durch neuerliches Eindampfen desselben in Verbindung mit dem Waschwasser gewonnen und der Wägung zugeführt wurden.

Es wurde 0,18 gr Manganomanganioxyd = 42,05% und 0,09 gr Lithiumphosphat = 21,02% erhalten.

2) 0,588 gr Lithiumpermanganat ergab bei gleicher Behandlung 0,248 gr Manganomanganioxyd = 42,17% und 0,125 gr Lithiumphosphat = 21,25%.

3) 0,526 gr Lithiumpermanganat ergab 0,223 gr Manganomanganioxyd = 42,39%.

4) 0,389 gr Lithiumpermanganat ergab 0,163 gr Manganomanganioxyd = 41,90%.

Diese Ziffern ergeben, dass das Lithiumpermanganat, gleich dem Natriumpermanganate mit 3 Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

Wurde eine konzentrirte Lösung des Lithiumpermanganates mit Chlorbaryum versetzt und hierauf mit Salzsäure das Permanganat zerstört, so setzten sich nach einiger Zeit geringe Spuren von Baryumsulfat ab, deren Menge sich gewichtsanalytisch der quantitativen Bestimmung entzog und durch spätere titrimetrische Analysen des Permangansäuregehaltes festgestellt werden sollte. Das Lithiumpermanganat enthielt somit Spuren von Lithiumsulfat, welches selbst durch zweimaliges Umlösen nicht völlig entfernbar war. Wurde dagegen behufs Vermeidung solcher Spuren von Lithiumsulfat dieses bei der Darstellung des Lithiumpermanganates im Unterschuss genommen, so war es wiederum schwer möglich das Salz völlig baryumfrei zu erhalten.

Zusammenstellung.

	Berechnet für $LiMnO_4 + 3H_2O$	1	2	3	4
H_2O	30,00%	29,67%	29,90%	—	—
Mn_3O_4	42,40%	42,05%	42,17%	42,39%	41,90%
Li_3PO_4	21,48%	21,02%	21,25%	—	—
Li_2SO_4	—	Spur	Spur	Spur	Spur

Da die titrimetrischen Analysen erst nach Vollendung sämmtlicher für die Arbeit nöthigen Gewichtsanalysen im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. W. Gintl vorgenommen wurden, waren seit der Darstellung des Lithiumsalzes und dessen gewichtsanalytischer Bestimmung etwa 9 Monate verflossen, während welcher Zeit sich die einige Decagramme betragende Menge des Permanganates in einem grösseren, gut verschlossenen Gefässe befand, das indessen behufs Entnahme von Proben häufig geöffnet wurde. Hierbei konnte äusserlich, mit Ausnahme des bereits erwähnten Umstandes, dass der anfänglich lebhaft stahlblaue Metallglanz der Krystalle immer matter wurde, eine Veränderung des Lithiumpermanganates nicht wahrgenommen werden. Indessen ergab die volumetrische Analyse, dass nach diesem Zeitraum durch den Einfluss der Kohlensäure der athmosphärischen Luft eine nennenswerte Zersetzung eingetreten war, wie aus der folgenden Analyse erhellt.

Da auch das Natriumpermanganat wesentlich leichter zersetzlich ist als das Kaliumsalz, scheint es, als ob diese Eigenschaft dem molekularen Wassergehalte dieser Verbindungen zugeschrieben werden müsste.

Titrimetrische Analyse des zersetzten Lithiumpermanganates.

Wasserbestimmung.

0,372 gr Lithiumpermanganat wog nach dem Trocknen auf 120° C. 0,26 gr, hatte somit einen Gewichtsverlust von 0,112 gr erfahren, gleichkommend einem Wassergehalte von 30,10%. Dem zu Folge war eine Veränderung des Wassergehaltes nicht eingetreten. 0,3576 gr Lithiumpermanganat wurde in 100 ccm Wasser gelöst. Erst bei diesem Vorgange wurde wahrgenommen, dass eine Zersetzung des Salzes eingetreten war, da die sonst sehr leicht lösliche Verbindung einen auffallenden, unlöslichen Rückstand in Form mit dem Lithiumpermanganate pseudomorpher Krystalle hinterliess, der bei der Untersuchung Mangandioxyd ergab.

Die bereitete Lösung in 100 ccm Wasser wurde von diesem Rückstande sorgfältig abgegossen und hierauf als Titreflüssigkeit benützt

0,1 gr Blumendrath gebrauchte von dieser Lösung

1) 20,3 ccm
2) 20,3 ccm
3) 20,28 ccm

Diese Zahlen ergeben somit eine Menge von 88,46% Lithiumpermanganat + 3 aqu.

0,1736 gr des Lithiumpräparates wurden inclusive des unlöslichen Rückstandes mit 0,3592 gr Blumendrath reducirt und der Uiberschuss an Eisenoxydulsulfat mit 21,6 ccm der gestellten Chamäleonlösung oxydirt. Abzüglich der unzersetzten 88,46% Lithiumpermanganat + 3 aqu ergeben diese Ziffern einen Gehalt von 3,26% Mangandioxyd.

Da die Zersetzung der Verbindung durch die Kohlensäure geschah, war anzunehmen, dass das Lithium des zersetzten Antheiles von 11,54% in Form von Lithiumcarbonat vorliegen müsse. Dasselbe wurde auch qualitativ nachgewiesen, indem eine heisse Lösung des Lithiumsalzes mit Chlorbaryum versetzt, einen reichlichen, flockigen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt ergab, der sich in Salzsäure unter Aufbrausen löste. Die Flüssigkeit wurde indessen nicht völlig klar, da der von den anwesenden Spuren von Lithiumsulfat herrührende schwefelsaure Baryt eine leichte Trübung verursachte. Noch deutlicher konnte das Lithiumcarbonat erwiesen werden, wenn zersetztes Lithiumpermanganat in wenig kaltem Wasser gelöst, die Lösung vom Rückstande abgegossen wurde. Beim Uibergiessen des Rückstandes mit Salzsäure trat Kohlendioxydentwicklung ein und gab das entweichende Gas beim Einleiten in Barytwasser die Kohlensäurereaction.

Das Lithiumcarbonat beträgt somit, entsprechend dem Lithiumgehalte der 11,54% zersetzen Lithiumpermanganates 4,74%.

Da die vorhandenen unzersetzten 88,46% des Lithiumpermanganates an Krystallwasser von der gefundenen Wassermenge von 30,10% nur 26,53 benöthigen, enthält das zersetzte Salz noch 3,57% Wasser, so dass die Annahme nahe liegt, dass das gefundene Mangandioxyd in Form eines Hydrates, eventuell auch das Lithiumcarbonat in einer bisher unbekannten wasserhaltigen Form vorliegt.

Zusammenstellung.

$LiMnO_4 + 3\ H_2O$	88,46%
MnO_2	3,26%
Li_2CO_3	4,74%
H_2O	3,57%
Li_2SO_4	Spuren
	100,03%

Eigenschaften des Lithiumpermanganates.

Das Lithiumpermanganat krystallisirt mit 3 Molekülen Krystallwasser in feinen stahlblauen Nadeln, die blättchenförmig zu einem Aggregate durchwachsen, scheinbar rhombisch sind, eine krystallografische Bestimmung jedoch unmöglich machen. Entgegen dem unbeständigen und leicht zerfliesslichen Natriumpermanganate

welches gleichfalls drei Moleküle Krystallwasser enthält, ist das Lithiumpermanganat luftbeständig, wenngleich die Krystalle nach einiger Zeit den lebhaften Metallglanz allmälig zu verlieren beginnen mit welcher Erscheinung die Einleitung einer Zersetzung in Verbindung steht, ohne dass dabei ein Verwittern oder Zerfliessen, und somit eine Aenderung des Krystallwassergehaltes eintreten würde. Die Zersetzung wird durch die Kohlensäure der athmosphärischen Luft durchgeführt, ohne dass hierbei, mit Ausnahme des angedeuteten Farbenwechsels eine äusserliche Veränderung der Krystalle wahrgenommen werden könnte und geht unter dem allmäligen Zerfalle des Lithiumpermanganates in Lithiumcarbonat und Mangandioxyd vor sich. Hierbei tritt das Mangandioxyd, wahrscheinlich in Form eines Hydrates in braunen, mit dem Lithiumpermanganate pseudomorphen Krystallen auf.

Das Lithiumpermanganat ist in Wasser sehr leicht löslich. 1 Theil der Verbindung löst sich in 9 Theilen Wasser von 16° C, in 7 Theilen Wasser von 30° C, in $6^1/_2$ Theilen von 60° C und in 5 Theilen kochendem Wasser. In kochendem Wasser ist indessen das Lithiumpermanganat erheblich unbeständig, es beginnt sich unter allmäliger Ausscheidung von Mangandioxyd zu zersetzen.

Wird eine conzentrirte Lösung von Lithiumpermanganat mit Kalilauge anhaltend gekocht, so tritt unter Sauerstoffentwicklung Reduction ein. Die conzentrirte Lösung scheidet hierbei schwarze Kryställchen von Kaliummanganat ab, die in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Lithiummanganat konnte nicht erhalten werden.

Wird Lithiumpermanganat langsam auf 120° erhitzt, so tritt bei dieser Temperatur vollständige Abgabe des Krystallwassers ohne Schmelzen desselben ein, und ist in diesem Falle eine morphologische Veränderung nicht wahrnehmbar. Wird dagegen rasch, oder bei Luftabschluss erhitzt, so tritt bereits bei 105° C ein Schmelzen des Salzes ein und ist dann die Abgabe des Wassers erst bei 140° vollständig.

Bei weiterem Erhitzen auf 165° C zersetzt sich das Lithiumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung, ohne Lithiumpermanganat zu bilden. Letzteres scheint, da es weder durch Reduktion mit Kalilauge, noch durch Erhitzen aus dem Lithiumpermanganate erhältlich, noch unbeständiger als die bekannten Manganate zu sein.

Rubidiumpermanganat.

Behufs Darstellung der Permanganate des Rubidiums und Cäsiums handelte es sich zunächst um Erzielung reiner Ausgangsmaterialien, welche aus käuflichem Rubidium-Cäsiumalaun in folgender Weise dargestellt wurden.

Rubidium-Cäsiumalaun wurde so lange mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis das Waschwasser kaliumfrei war. Die in den Waschwässern enthaltenen Mengen von Rubidium und Cäsium wurden

nicht weiter beachtet. Das zurückgebliebene Gemenge von Rubidium-Cäsiumalaun wurde nun mit heissem Wasser aufgenommen und die Lösung der fractionirten Krystallisation unterworfen, wobei zu erst reiner Cäsiumalaun auskrystallisirte.

Durch mehrfaches Umlösen der einzelnen Fractionen wurde schliesslich spectroscopisch reiner Rubidium- und Cäsiumalaun getrennt erhalten. Durch Behandlung der Alaune mit Ammoniak wurde die Thonerde gefällt und die Sulfate des Rubidiums und Cäsiums durch Eindampfen der Filtrate, Glühen des Rückstandes und nochmaliges Umlösen rein erhalten.

Rubidiumpermanganat wurde dargestellt indem eine heisse Lösung des Rubidiumsulfates mit einer kalten Lösung der berechneten Menge an Baryumpermanganat versetzt wurde. Nach 12stündigem Stehen wurde über Glaswolle filtrirt. War hierbei die Lösung conzentrirt, so hatten sich bereits Krystalle von Rubidiumpermanganat gebildet. Daher ist es vorzuziehen in verdünnten Lösungen zu arbeiten, und das Filtrat vom Baryumsulfat durch Einengen auf dem Wasserbade zu conzentriren, wobei jeder Verlust vermieden und schönere Krystalle erzielt werden.

Das auf diese Weise dargestellte, aus Kryställchen mit veilchenblauem Metallglanz bestehende Rubidiumpermanganat ergab bei der Analyse folgende Resultate:

Das Salz erfuhr beim Erhitzen auf 120° keinen Gewichtsverlust.

1) 0,568 gr Rubidiumpermanganat wurde in conzentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt bis sie farblos wurde, hierauf mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und vom Mangansulfid filtrirt. Dieses wurde in Salzsäure gelöst, mit Soda das Mangancarbonat gefällt und dieses durch Glühen in Manganomanganoxyd überführt. Das Filtrat wurde eingedampft, schwach geglüht, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, neuerlich eingedampft und geglüht und das Rubidium als Rubidiumsulfat gewogen.
   Die angeführte Menge Rubidiumpermanganat ergab
   0,211 gr Manganomanganoxyd = 37,32% und
   0,371 gr Rubidiumsulfat = 65,31%
2) 0,444 gr Rubidiumpermanganat ergab bei gleicher Behandlung:
   0,165 gr Manganomanganoxyd = 37,16% und
   0,290 gr Rubidiumsulfat = 65,32%
3) 0,439 gr Rubidiumpermanganat ergab:
   0, 163 gr Manganomanganoxyd = 37,13%
4) 0,602 gr Rubidiumpermanganat gab:
   0,226 gr. Manganomaganoxyd = 37,54%.

Zusammenstellung.

	Berechnet für $RbMnO_4$	1	2	3	4
Mn_3O_4	37,41%	37,32%	37,16%	37,13%	37,54
Rb_2SO_4	65,19%	65,31%	65,32%	—	—

Titrimetrische Analysen.

1. 0,0735 gr Rubidiumpermanganat wurde mit 0,1916 gr Blumendrath in schwefelsaurer Lösung reduzirt und der Uiberschuss an letzterer mit 17,2 ccm der gestellten Chamäleonlösung oxydirt. Diese Ziffern entsprechen einem Gehalte von 100,13% Rubidiumpermanganat.

2. 0,0627 gr Rubidiumpermanganat und 0,2 gr Blumendrath gebrauchten 21,65 ccm der gestellten Chamäleonlösung welche Zahlen einem Gehalte von 100,16% an Rubidiumpermanganat entsprechen.

3. 0,0612 gr Rubidiumpermanganat und 0,1 gr Blumendrath gebrauchten 3,07 ccm der gestellten Chamäleonlösung, entsprechend einem Gehalte von 99,86% an Rubidiumpermanganat.

4. 0,117 gr Rubidiumpermanganat und 0,2 gr Blumendrath gebrauchten 7,42 ccm der gestellten Chamäleonlösung gleichkommend einem Gehalte von 100,08% an Rubidiumpermanganat.

Zusammenstellung.

	1	2	3	4
$RbMnO_4$	100,13%	100,16%	99,86%	100,08%

Eigenschaften des Rubidiumpermanganates.

Das Rubidiumpermanganat krystallisirt in wasserfreien Krystallen, die einen lebhaft veilchenblauen Metallglanz haben und selbst nach langem Liegen ihre Farbe beibehalten.

Uiber das Krystallsystem hatte Prf. Dr. F. Becke die Güte mir folgende Mittheilung zu machen:

Krystallsystem: rhombisch

Axenverhältnisse: a : b : c = 0,8268 : 1 : 0,6624.

Beobachtete Formen nach der Ausdehnung geordnet:

c (001), p (110), r (101), a (100).

Winkeltabelle:

		gemessen	berechnet
a . p	100 . 110	39°35′ *	—
c . r	001 . 101	38°42′ *	—
p . p	110 . $\bar{1}10$	100°50′	100°50′
r . r	101 . $10\bar{1}$	102°36′	102°36′
p . r	110 . 101	61°12′	61°11.5′

Ausbildung: Die Krystalle sind schmal tafelfömig nach c (001), gestreckt nach der b) Axe. Die Flächen c) sind häufig etwas gekrümmt und ihre Reflexe von vicinalen begleitet. Dasselbe gilt von den Flächen r. Die Flächen p geben trotz ihrer Kleinheit gute Reflexe. Viele Krystalle zeigen eine ungleiche Entwicklung der Flächen p, so dass scheinbar monokline, oder auch nach der a-Axe hemimorphe Verzerrungen beobachtet werden.

Beim Zerbrechen der Krystalle wurde deutliche Spaltbarkeit nach c und p wahrgenommen. Erstere schien vollkommener zu sein.

Die dunklen, mit röthlichem Oberflächenschiller versehenen Krystalle gestatteten keine directe optische Untersuchung. An mikroskopischen Krystallen, die durch Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf dem Objectglase erhalten wurden, liessen sich dagegen einige Beobachtungen anstellen. Die lang nadelförmigen Krystalle liegen mit c auf und sind am Ende durch Flächen von p zugespitzt. (Winkel gemessen cca 76°, berechnet 77°24'). Ganz dünne Lamellen lassen das Licht dunkel roth-violet durchscheinen. Zwischen gekreuzten Nicols zeigt sich Aufhellung und, soweit sich das bei der geringen Intensität des durchgelassenen Lichtes entscheiden liess, gerade Auslöschung. Die Längsrichtung der Nadeln entspricht der kleineren Elasticität. Die Anwendung convergenten Lichtes führte zu keinem Resultate.

Das Rubidiumpermanganat ist luftbeständig und erfährt keine Zersetzung. In Wasser ist es minder leicht löslich als das Kaliumpermanganat, das von den bisher bekannten Alkalipermanganaten das schwerlöslichste war. 1 Theil Rubidiumpermanganat braucht zur Lösung 180 Theile Wasser von 16° C, 142 Theile Wasser von 60° C und 89 Theile kochendes Wasser. Die kochend heisse Lösung ist ziemlich beständig und konnte eine Zersetzung nicht beobachtet werden.

Beim anhaltenden Kochen einer conzentrirten Rubidiumpermanganatlösung mit Kalilauge scheidet sich Rubidiummanganat in Form schwarzer Krystallplättchen aus der heissen alkalischen Lösung aus, die im Wasser mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe leicht löslich sind. An der Luft erfährt sowohl die alkalische wie die wässerige Lösung rasch Zersetzung indem neben Rückbildung von Rubidiumpermanganat Mangandioxyd auftritt.

Zu bemerken ist, dass der Reduktionsprocess des Rubidiumpermanganates zu Rubidiummanganat in alkalischer Lösung wesentlich schwerer vor sich geht, als dies bei Lithium- respektive Kaliumpermanganat beobachtet wurde.

Wird das Rubidiumpermanganat auf 240° erhitzt, so verliert dasselbe ohne vorhergehendes Schmelzen seinen Metallglanz, welche Erscheinung indessen von keiner chemischen Zersetzung begleitet ist. Dieser Vorgang scheint auf einer physikalischen Veränderung der Krystalloberflächen zu beruhen. Da hierbei unter leisem Zerknistern ein Zerfallen der Krystalle wahrgenommen werden konnte, dürfte die Erscheinung von morphologischen Veränderungen herrühren.

Beim weiteren Erhitzen auf 270° zerfallen die Krystalle vollständig unter Entwicklung von Sauerstoff in ein schwarzes krystallinisches Pulver von Rubidiummanganat, das in Wasser mit schön grüner Farbe leicht löslich. Sowol die feste Verbindung als die Lösung derselben zersetzen sich an der Luft, letztere wesentlich leichter. Wird die Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und eingedampft, so krystallisirt wieder Rubidiumpermanganat aus.

Cäsiumpermanganat.

Behufs Darstellung des Cäsiumpermanganates wurde eine kochend heisse Lösung des reinen Cäsiumsulfates mit einer heissen Lösung der berechneten Menge von Baryumpermanganat versetzt und da sich das Cäsiumpermanganat in kaltem Wasser als relativ schwer löslich erwies, heiss über Glaswolle filtrirt. Beim Erkalten des Filtrates schied sich das Cäsiumpermanganat rasch in Form schwarzer kleiner Kryställchen aus, die lebhaften dunkelgrünen Metallglanz haben.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurde die Verbindung der Analyse unterworfen.

Das frisch bereitete Cäsiumpermanganat erfuhr beim Trocknen keinen Gewichtsverlust. Blieb das Salz dagegen längere Zeit liegen, so haftet demselben 0.3—0,4% Wasser mechanisch an, das erst bei einer Trocknung auf ungefähr 50° C abgegeben wird.

1) 0,631 gr der trockenen Verbindung wurde in conzentrirter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung erwärmt, hierauf mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak und Schwefelammoniak versetzt. Das gefällte Mangansulfid wurde in sauerer Lösung mittels Soda in Mangancarbonat und dieses durch Glühen in Manganomanganoxyd überführt. Das Filtrat vom Mangansulfid wurde zur Trockene eingedampft, schwach geglüht mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, neuerlich eingedampft und geglüht und das Cäsium als Sulfat gewogen.
   Es wurde erhalten:
   0,189 gr Manganomanganioxyd = 29,95% und
   0,454 gr Cäsiumsulfat = 71,94%
2) 0,438 gr Cäsiumpermanganat ergab bei gleicher Behandlung:
   0,132 gr Manganomanganioxyd = 30,13% und
   0,316 gr Cäsiumsulfat = 72,14%
3) 0,505 gr Cäsiumpermanganat ergab:
   0,152 gr Manganomanganioxyd = 30,09%
4) 0,389 gr Cäsiumpermanganat ergab:
   0,116 gr Manganomanganioxyd = 29,82%.

Zusammenstellung.

	Berechnet für $CsMnO_4$				
Mn_3O_4	30,29%	29,95%	30,13%	30,09%	29,82%
Cs_2SO_4	71,82%	71,94%	72,14%	—	—

Titrimetrische Analysen.

Bei den volumetrischen Analysen ist zu bemerken, dass bei der geringeren Löslichkeit des Cäsiumpermanganates und da nur in der Kälte titrirt werden konnte, mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden musste. Zwei Versuche die heisse Lösung des Cäsiumpermanganates zu titriren gab übereinstimmend ungünstige Resultate, indem wahrscheinlich durch Entweichen von Sauerstoff,

der sich der Reaction entzog ein um 0,5—0,6% geringerer Cäsiumpermanganatgehalt gefunden wurde.

1. 0,0688 gr trockenen Cäsiumpermanganates wurde mit der schwefelsauren Lösung von 0,1 gr Blumendrath reduzirt und der Uiberschuss letzterer mit 4,5 ccm der gestellten Chamäleonlösung rückoxydirt.

Diese Ziffern entsprechen einem Gehalte von 99,86% Cäsiumpermanganat.

2. 0,0734 gr trockenen Cäsiumpermanganates und 0,1 gramm Blumendrath gebrauchten 3,52 ccm dargestellten Chamäleonlösung entsprechend einem Gehalte an 99,86% Cäsiumpermanganat.

3. 0,1405 gr trockenen Cäsiumpermanganates und 0,202 gr Blumendrath gebrauchten 8,72 ccm der gestellten Chamäleonlösung gleichkommend einem Gehalte an 99,99% Cäsiumpermanganat.

4. 0,181 gr trockenes Cäsiumpermanganat und 0,256 gramm Blumendrath gebrauchten 10,5 ccm der gestellten Chamäleonlösung gleichkommend einem Gehalte von 99,88% Cäsiumpermanganat.

Zusammenstellung.

	1.	2.	3.	4.
$CsMnO_4$	99,86%	99,86%	99,99%	99,88%

Eigenschaften des Cäsiumpermanganates.

Das Cäsiumpermanganat krystallisirt in wasserfreien kleinen schwarzen Krystallen, die einen dunkelgrünen Metallglanz tragen. Beim längeren Liegen werden die Krystalle etwas luftfeucht ohne irgend eine Veränderung zu erfahren.

Die folgend gegebenen krystallografischen Messungen verdanke ich gleichfalls den Mittheilungen des Herrn Prf. Dr. F. Becke:

Krystallsystem: rhombisch

Axenverhältnis: a : b : c = 0,8688 : 1 = 0,6878.

Beobachtete Formen:

r (101), p (110), c (001), a (100), ausserdem eine nicht bestimmbare Pyramide aus der Zone [p. c] und ein mit dieser Pyramide in Zonenverband stehendes Längsdoma; wahrscheinlich sind diese Formen mit den von Groth am übermangansaurem Kalium beobachteten 20 (221) und q^2 (021) identisch.

Winkeltabelle.

		gemessen	berechnet
a . r	100 . 101	5138' *	—
r . r	101 . $\bar{1}01$	76°38'	76°44'
	101 . 10$\bar{1}$	103°21'	103°16'
a . p	100 . 110	40°59' *	—
p . p	110 . $\bar{1}10$	98°0'*	98°2'
p . r	110 . 101	62°7'	62°3,5'
	110 . $\bar{1}$0$\bar{1}$	117°53'	117°56.5'

Ausbildung: Die Krystalle sind sehr klein, grösste Dimension der gemessenen Exemplare zwischen 0.5 und 1 mm. Die Form ist gedrungen, kurzsäulenförmig nach r; c und a bilden schmale Abstumpfungen. Die Flächen c waren auch hier von Vicinalen stark gestört.

Beim Zerdrücken kleiner Krystalle zwischen Glasplatten wurde Spaltbarkeit nach p wahrgenommen. In optischer Beziehung verhält sich das Cäsiumsalz übereinstimmend mit dem Rubidiumsalz.

Das Cäsiumpermanganat ist sehr beständig, was durch seine relativ schwere Löslichkeit erklärlich ist. 1 Theil Cäsiumpermanganat braucht behufs Lösung 820 Theile Wasser von 16° C, 730 Theile Wasser von 35°, 680 Theile von 50° C und 540 Theile Wasser von 80° C. In kochendem Wasser erfährt die Verbindung, insoweit organische Substanzen fern gehalten werden, keine Zersetzung. Dagegen erweist sich eine gesättigte Lösung einige Zeit der Luft ausgesetzt als nicht beständig.

Beim Erhitzen einer conzentrirten Cäsiumpermanganatlösung mit Kalilauge geht die Reduktion derselben zu Cäsiummanganat wesentlich leichter vor sich als beim Rubidiumpermanganat. Aus der conzentrirten Lösung scheiden sich grüne Flocken von Cäsiummanganat aus, denen die leichte Wasserlöslichkeit der anderen Alkalimanganate abgeht, und dem zu Folge ziemlich beständig sind. Es dürfte sich daher der Reindarstellung dieser Verbindung geringere Schwierigkeiten entgegenstellen, und scheint deshalb das Cäsiummanganat zum Studium der bisher noch mangelhaft bekannten Manganate geeignet.

Wird das Cäsiumpermanganat auf 285° erhitzt, so geht der grüne Metallglanz in's stahlblaue über und die Krystalle haben eine Zersetzung in Cäsiummanganat erfahren, das sich neben gleichfalls auftretendem Mangandioxyd in Form kleiner Krystallschüppchen in der Reactionsmasse befindet.

Da das analysirte Cäsiumpermanganat jedenfalls als chemisch rein zu betrachten ist, so kann es behufs Controlle des Atomgewichtes des Cäsiums dienen. Die Analyse desselben spricht nicht für die von Godeffroy gegebene Atomgewichtszahl von 132·3, sondern für die von Bunsen gefundene 132·7, welche den Berechnungen auch zu Grunde gelegt wurde.

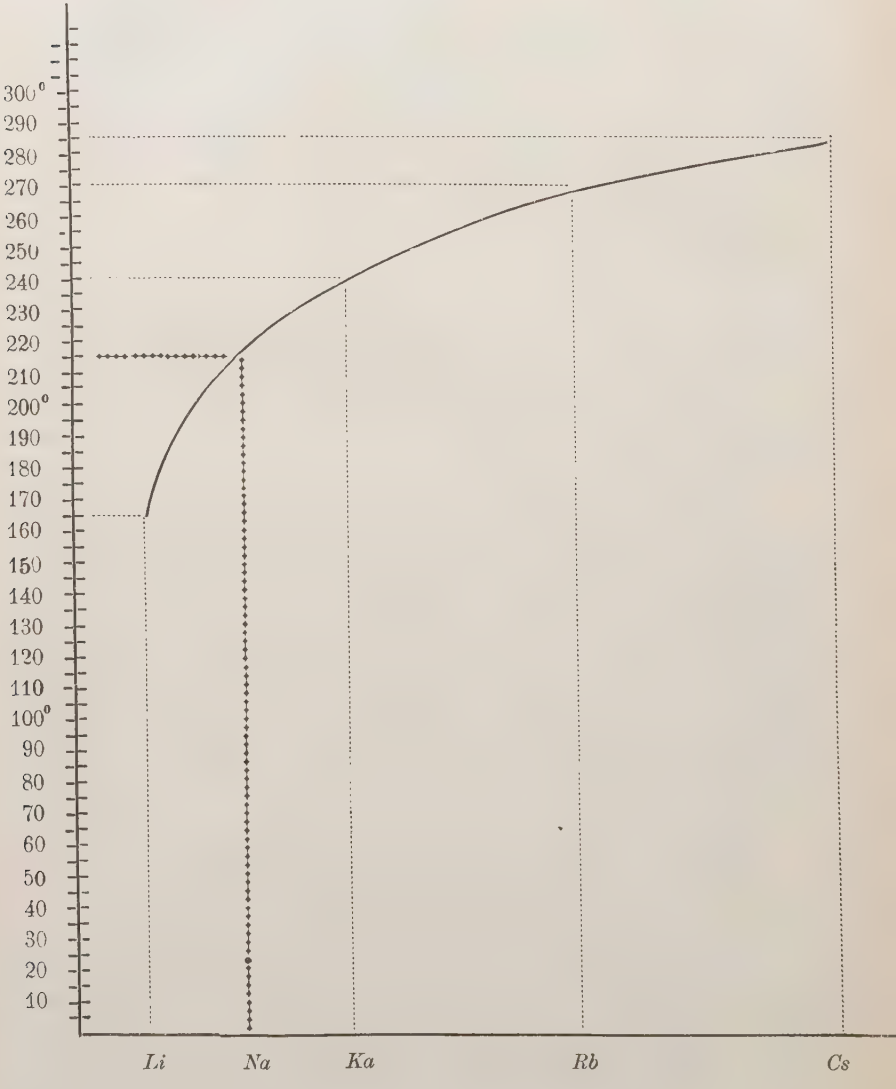
Zusammenstellende Betrachtung über die Alkalipermanganate.

Mit vorliegender Arbeit sind sämmtliche Permanganate der Alkalimetalle dargestellt und bezüglich ihrer gemeinsamen und Sondereigenschaften untersucht worden.

Was das Säureradikal anbetrifft, so zeigen diese Verbindungen alle ein analoges Verhalten. Das Radikal (MnO_4) ist ein einbasisches

und zeigt eine umso grössere Stabilität, je grösser das Atomgewicht des damit verbundenen basischen Radikales ist. Für Wasserstoff = 1 ist die Stabilität 0, das heisst die freie Permangansäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig und isolirbar, während anderseits das Cäsiumpermanganat erst bei 285° eine Zersetzung des Säureradikales erfährt.

Trägt man die Atomgewichte der Alkalimetalle als Abscissen, die Grenztemperaturen, bei welchen die Permanganatverbindungen eben noch bestehen, als Ordinaten eines Systems auf, so erhält man folgende Stabilitätscurve:



Liegt dieser grafischen Darstellung ein Gesetz zu Grunde, so lässt sich nach derselben erwarten, dass die Zersetzungstemperatur des hierauf nicht untersuchten Natriumpermanganates um 215° herum liegen müsste.

Indessen wissen wir, dass die Eigenschaften der Verbindungen der Elemente einer Gruppe des natürlichen Systems nicht immer streng Funktionen der Atomgewichte sind, und dass speziell in der Gruppe der Alkalimetalle das Lithium und hauptsächlich das Natrium von einer solchen Gesetzmässigkeit abzuweichen pflegt.

Werden die Permanganate über diese Grenztemperaturen erhitzt, so zerfallen diese Verbindungen zunächst unter Sauerstoffabgabe und Bildung von Mangandioxyd in Manganate gemäss der Gleichung:

$$2\ R'\ MnO_4 = R'_2\ MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Die Manganate sind alle mit Ausnahme des Cäsiummanganates in Wasser mit grüner Farbe sehr leicht löslich. Das Cäsiumsalz ist durch seine schwerere Löslichkeit unterschieden. Alle Manganate sind in Lösung unbeständig und erfahren eine Oxydation zu Permanganaten, indem gleichfalls Mangandioxyd ausgeschieden wird.

Alkalische Lösungen der Manganate sind dagegen beständig, welcher Umstand auf der Eigenschaft beruht, dass die Permanganate durch Kochen mit Aetzalkalien unter Sauerstoffabgabe in Manganate überführt werden:

$$2\ R'MnO_4 + 2\ R'OH = 2\ R'_2\ MnO_4 + O + H_2O.$$

Auch bei den Manganaten scheint die Stabilität des zweiwertigen Säureradikales $(MnO_4)''$ der sonst ebenfalls unbeständigen Mangansäure, die nicht einmal in wässriger Lösung bekannt, mit dem wachsenden Atomgewichte des damit verbundenen basischen Radikales zu zunehmen, wenigstens ist die Affinität der Alkalimetalle zu dem Säureradikal in einem gewissen Verhältnisse zu den Atomgewichten. Während Rubidium- und Cäsiummanganat durch Kalilauge nicht umgesetzt werden, tritt beim Lithiummanganat eine Umsetzung zu Kaliummanganat ein. Behufs Darstellung des Lithiummanganates aus dem Permanganate hätte daher Lithiumhydroxyd zur Anwendung zu gelangen. Es ist bisher nicht bekannt in welcher Weise sich Natriummanganat gegen Kalilauge verhält, wenngleich ermittelt ist, dass Natriumpermanganat mit Kalisalzen sich zu Kaliumpermanganat umsetzt. Kaliumpermanganat gab mit Natronlauge Kaliummanganat.

Die Art und Weise der Zersetzung der Manganate, die beim Erhitzen in Manganite zerfallen ist wenig untersucht worden, was in der äusserst schwierigen Reindarstellung krystallisirter Alkalimanganate seine Begründung haben mag. Bezüglich des Lithiummanganates scheint es, als ob dessen Grenztemperatur unter jener des Lithiumpermanganates läge, da durch Erhitzen des Letzteren nicht das Manganat, sondern sofort Manganite entstehen.

Auf den Gang der Zersetzung ist in jüngster Zeit das Natriummanganat, freilich in Gegenwart überschüssigen Natrons geprüft worden.

Rousseau[1]) legte in der Sitzung vom 13. März 1891 der Société chimique de Paris die Ergebnisse seiner diesbezüglichen Untersuchungen vor. Seinem Vortrage ist zu entnehmen, dass unter der angeführten Reactionsbedingung bei Temperaturen zwischen 300° bis 1500° verschiedene wasserhaltige Manganite entstehen, von welchen er folgende Zusammensetzung anführt:

bei 300° $8\,MnO_2 . Na_2O\ 5\,H_2O$.

bei 800° $12\,MnO_2 . Na_2O . 4\,H_2O$.

bei 1000° $16\,MnO_2 . Na_2O . 8\,H_2O$.

bei 1300° $8\,MnO_2 . Na_2O . 5\,H_2O$.

bei 1500° $12\,MnO_2 . Na_2O . 4\,H_2O$.

Bemerkenswerth ist, dass bei 1300° und 1500° dieselben Manganite entstehen wie bei 300° respektive 800°.

Da jedoch die wasserhaltigen Manganite nur auf Kosten des zersetzten überschüssigen Natrons entstehen können, so ist ersichtlich, dass bei Anwendung reiner Manganate der Verlauf des Prozesses ein wesentlich anderer sein muss.

Bekanntlich erhält man ja thatsächlich durch Erhitzen des reinen Kaliumpermanganates[2]) ein Manganit der Zusammensetzung:

$$2\,MnO_2 . K_2O$$

das durch Wasser eine Zersetzung in folgendes Manganit erleidet

$$5\,MnO_2 . K_2O.$$

Im Uebrigen sind die Derivate der Mangansäure und der Manganigensäure ein wenig abgebautes Gebiet.

Erwähnenswerth sind von neuern Arbeiten die interessanten Untersuchungen von A. Gorgeu[3]) über die Manganite, denen zu Folge die Manganige-Säure eine starke Säure zu sein scheint, da sie die Fähigkeit hat Metallsalzen, selbst Alkalisalzen einen Theil ihrer Base zu entziehen Die angekündigte Arbeit über die Manganate ist bis heute nicht erschienen. Interessant ist die im Vorhinein gegebene Hypothese, nach welcher das Kaliummanganat eine Verbindung des Kaliumpermanganates mit neutralem Kaliummanganit ist:

$$2\,K_2O . MnO_2 + 2\,KMnO_4 = 3\,K_2MnO_4.$$

Weiters gehören hierher die Arbeiten von W. Spring und Lucion[4]) über die Constitution des Manganperoxydes.

---

[1]) Société chimique de P. Sitzungsbericht vom 13. März 1891.
[2]) Rammelsberg. Ber. d. D. Chem. Ges. *8.* 232.
[3]) A. Gorgeu Société ch. d. P Sitzung vom 23. Mai 1890.
A. Gorgeu. Compt. rend. *110.* 247.
[4]) W. Spring u. Lucion Bull. de la S. ch *3.* 4

Alle die angeführten Zersetzungen beruhen auf der fundamentalen Eigenschaft der Permanganate leicht Sauerstoff abzugeben. Sie sind daher kräftig oxydirende Substanzen, die sowohl in saurer wie alkalischer Lösung in Reaction treten.

Sämmtliche Permanganate, auch jene der alkalischen Erden, soweit sie dargestellt sind, so wie die in wässriger Lösung bekannte Permangansäure, sind in Wasser mit karakteristisch carmoisinrother Farbe löslich, die beim Lithium, Natrium und Kalium mehr in's roth-violette, beim Rubidium und Cäsium mehr in's blau-violette geht. Was die Löslichkeit anbelangt, so nimmt dieselbe mit der Zunahme der Atomgewichte ab. Nur das Natriumpermanganat macht eine Ausnahme. Dasselbe ist die leichtlöslichste Alkaliverbindung der Permangansäure, und ist die Löslichkeit eine so bedeutende, dass es schwer gelingt die Verbindung in Folge ihrer Zerfliesslichkeit krystallisirt zu erhalten.

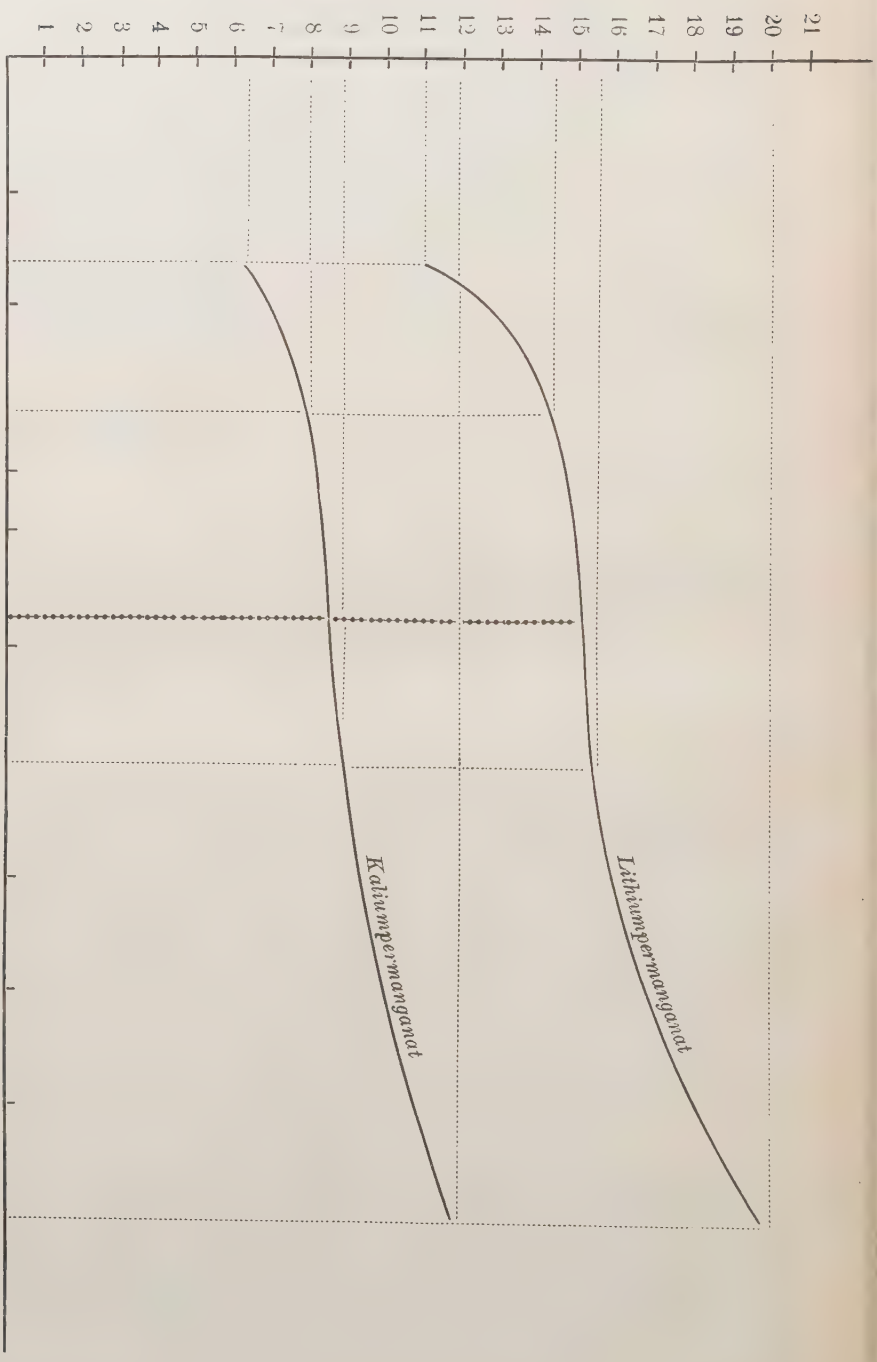
Bezüglich der Permanganate des Lithiums, Rubidiums und Cäsiums haben sich folgende Lösungswerthe ergeben:

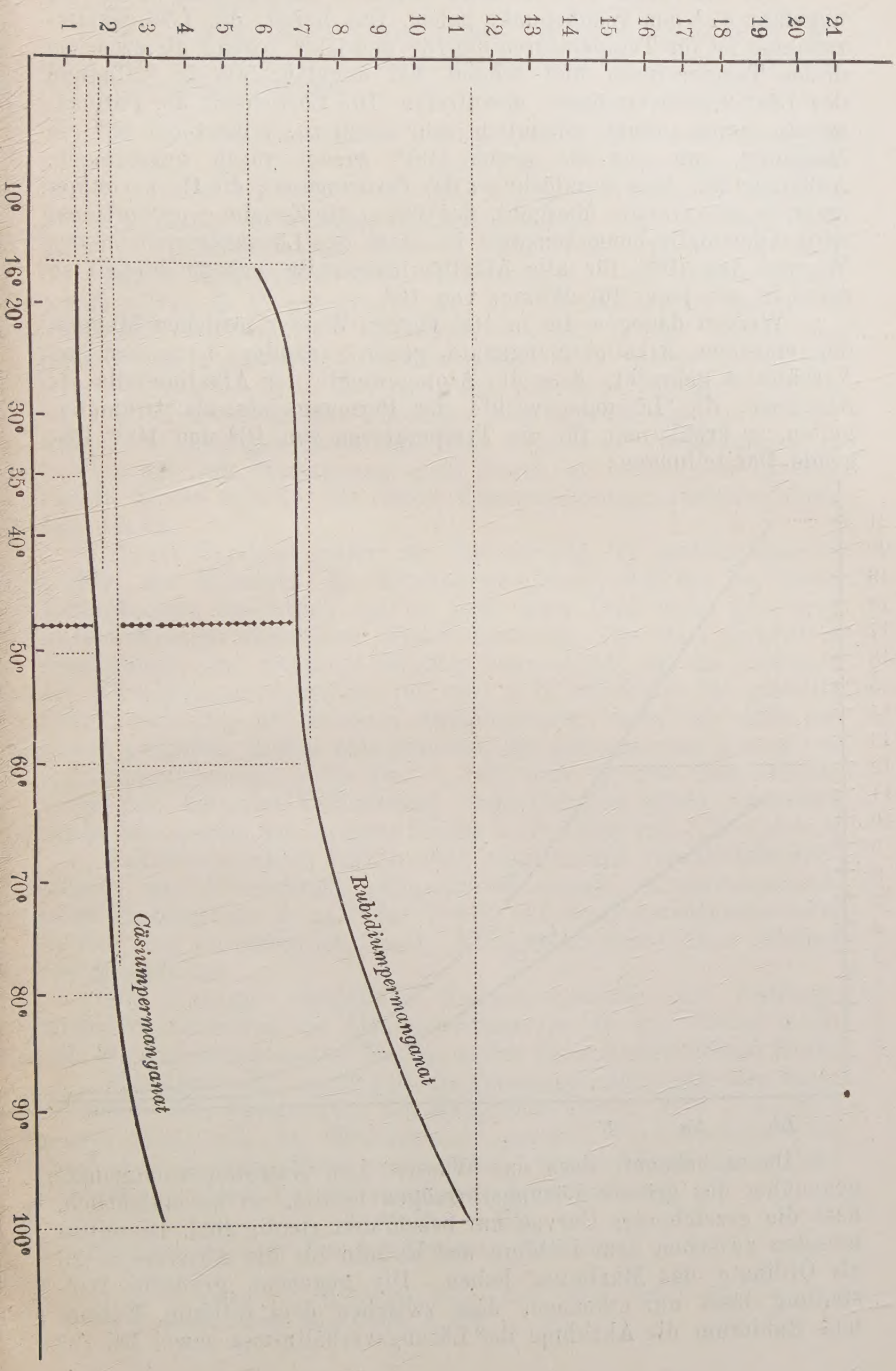
In 100 Theilen Wasser lösen sich:

Temperatur	$LiMnO_4$	$RbMnO_4$	$CsMnO_4$
16°	11,2	0,55	0,12
30°	14,3	—	—
35°	—	—	0,13
50°	—	—	0,14
60°	15,3	0,7	—
80°	—	—	0,18
100°	20,0	1,12	—

Werden die einzelnen Temperaturgrade als Abscissen, jene Gewichtsmengen der Alkalipermanganate die in 100 Theilen, resp. für Rubidium und Cäsium in 1000 Theilen Wasser von der betreffenden Temperatur löslich sind, als Ordinaten eines Systems aufgetragen, so lässt sich in üblicher Weise die Löslichkeit dieser Verbindungen durch folgende Kurven grafisch darstellen:

In 100 Theilen Wasser sind löslich:




In 1000 Theilen Wasser sind löslich :
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
10°
16°
20°
30°
35°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
Rubidiumpermanganat
Cäsiumpermanganat

Für den Vorgang der Zersetzung der Permanganate mittels Ammoniak gilt die Gleichung:

$$6\,HMnO_4 + 8\,NH_3 = 3\,Mn_2O_3 + 4\,N_2 + 15\,H_2O.$$

Oxalsäure wirkt gleichfalls unter Bildung des Sesquioxydes Mn_2O_3 auf die Permanganate reduzirend, wobei sie selbst zu Kohlensäure verbrennt.

Die Fähigkeit der Permangansäure viele sauerstoffärmere Verbindungen in die sauerstoffreicheren Verbindungen zu überführen und die sonst zahlreichen gesetzmässigen Einwirkungen auf organische und anorganische Substanzen haben das Kaliumpermanganat umso mehr zu einem unentberlichen Agens der volumetrischen Analyse gemacht, als dessen karakteristische und intensive Färbung der Indicator der verschiedenen Reactionen ist.

Die Alkalipermanganate lassen sich in zwei Gruppen trennen, jene welche mit Krystallwasser und solche welche ohne Krystallwasser krystallisiren. Zu der ersteren gehören das Lithium- und das Natriumpermanganat welche beide 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, während zur zweiten Gruppe das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumpermanganat gehören.

I.	II.
$LiMnO_4 + 3\,H_2O$.	$KMnO_4$.
$NaMnO_4 + 3\,H_2O$.	$RbMnO_4$.
	$CsMnO_4$.

Die beiden Gruppen sind übrigens durch die Beständigkeit karakteristisch geschieden. Während die Permanganate der zweiten Gruppe bei trockener Aufbewahrungsstätte mit Ausnahme des Kaliumpermanganates, das nach einiger Zeit ohne jede Zersetzung die Farbe der Krystalle wechselt, überhaupt keine Veränderungen erfahren, sind die Permanganate der ersten Gruppe an der Luft zersetzlich. Dem Natriumpermanganate mangelt überhaupt Luftbeständigkeit und dem zu Folge ist es auch, entgegen den Folgerungen zu denen uns das natürliche System der Elemente berechtigt, das zersetzlichste der Alkalipermanganate. Das Lithiumpermanganat ist zwar nicht zerfliesslich, erfährt aber ohne Aenderung des molekularen Krystallwassergehaltes an der Luft gleichfalls eine beim Lithiumpermanganate näher beschriebene Zersetzung.

Sämmtliche Alkalipermanganate sind karakteristisch krystallisirende Verbindungen mit lebhaftem Metallglanz. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an und zeigen mindestens nach einer Axe deutliche Spaltbarkeit.

Eine Isomorphie der Alkalipermanganate mit den Alkaliperchloraten war bezüglich der Kalisalze bereits bekannt.

Wie die folgende Tabelle beweist, sind auch das Rubidium- und Cäsiumsalz isomorph mit dem von Groth[1]) gemessenen Kalium- und Ammoniumpermanganat, so wie mit den analogen überchlor- und überjodsauren Salzen.

---

[1]) Groth: Pogg. Ann. *133*, 193.

	a : b : c	p . p = 100 . 1$\bar{1}$0	r . r = 101 . $\bar{1}$01
$KClO_4$ [1])	0·7819 : 1 : 0·6396	76°2·3′	78°38′
NH_4ClO_4 [1])	0·7926 : 1 : 0·6410	76°48′	77°55′
KJO_4 [2])	0·785 : 1 : 0·6502	76°16′	79°16′
$KMnO_4$ [1])	0·7974 : 1 : 0·6492	77°8.4′	78°18′
NH_4MnO_4 [1])	0·8141 : 1 : 0·6560	78°18′	77°42′
$RbMnO_4$	0·8268 : 1 : 0·6624	79°10′	77°24′
$CsMnO_4$	0·8688 : 1 : 0·6878	82°0′	76°38′

Auch die optische Orientirung der Permanganate, soweit sie sich ermitteln liess, stimmt mit der der genauer untersuchten Perchlorate überein. [3])

Wie aus der gegebenen Zusammenstellung ersichtlich, liegt den Eigenschaften der Alkalipermanganate eine scharf ausgeprägte Gesetzmässigkeit zu Grunde, die den Anforderungen des natürlichen Systems entspricht. Mit Ausnahme des Natriums sind die Eigenschaften der Verbindungen der Alkalimetalle mit der Permangansäure Funktionen ihrer Atomgewichte. Bemerkenswert ist, dass das Natrium auch bezüglich anderer Säuren in der Stellung des nanürlichen Systems Ausnahmen macht. Interessant ist die hierher gehörende Arbeit von Ch. Richet [4]) über die physiologischen Wirkungen der Alkalichloride. Während Lithium, Kalium und Rubidium (Cäsium wurde in die Untersuchung nicht einbezogen) sich für den thierischen Organismus als Gifte erwiesen, ist das Natrium völlig unschädlich. Hierbei stehen die tödtlich wirkenden Minimaldosen für Lithium, Kalium und Rubidium ungefähr im graden Verhältnisse zu den Atomgewichten.

Somit tritt hier dieselbe Gesetzmässigkeit zu Tage wie dieselbe durch die beiden Löslichkeitscurven auf Seite 28 bezüglich der Abnahme der Löslichkeit der Alkalipermanganate für Wasser von bestimmter Temperatur dargestellt wurde. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Giftigkeit obiger Verbindungen der Löslichkeit gerade proportionirt ist.

Bezüglich der physiologischen Wirkungen der Permanganate ist bekannt, dass dieselben für den thierischen Organismus jenen Giften beizuzählen sind, die in Folge heftiger Oxydation sowohl subcutan als innerlich wirken. Bezüglich des Pflanzenkörpers liess sich dieselbe Einwirkung erwarten, da die Permanganate nicht allein auf die Organe, sondern auch auf die Nahrungsflüssigkeiten der Pflanzen einwirken müssen, was durch folgenden Versuch bestätigt wurde. Eine Tulpenzwiebel wurde in einem Gefässe mit Wasser, das bis an die Zwiebelscheibe reichte, der Keimung überlassen. Als dieselbe neben zahlreichen Wurzelorganen einen oberirdischen Stengel anzusetzen begann, wurde sie aus dem Wasser-

---

[1]) Pogg. Ann. *133*. 193.

[2]) Rammelsberg: Kryst. phys. Ch. I. 339.

[3]) Die krystallografische Zusammenstellung ist gleichfalls Mittheilung des Herrn Prf. Dr. F. Becke.

[4]) Ch. Richet: Compt. rend. *101*. 707.

genommen und in ein Gefäss, angefüllt mit einer 0,05%, gleichfalls bis an die Zwiebelscheibe reichenden Lösung von Kaliumpermanganat gegeben. Bereits am 3. Tage liess sich eine ungünstige Einflussnahme auf das Wachstum der Pflanze wahrnehmen. Am 6. Tage schien die Ernährung unterbrochen und die Keime begannen zu welken. Eine Untersuchung der Fleischtheile der Zwiebel ergab, dass dieselbe manganhaltig geworden. Das Mangan scheint auf den Pflanzenkörper gleichfalls als Gift zu wirken, wofür der Umstand spricht, dass das Mangan in den Pflanzen äusserst selten vorkommt.

Im Anhange halte ich mich verpflichtet dem leider früh verstorbenen Prf. Dr. R. Maly, sowie Prf. Dr. W. Gintl für manchen Rathschlag, Prf. Dr. F. Becke für die freundlichst vorgenommenen krystallografischen Messungen meinen besten Dank zu sagen.

PRAG, im April 1891.